

由 Bezier 曲线构造的聚合物熔体剪切黏度模型¹⁾

杨晓东^{*,†,2)} 申长雨^{*} 李倩^{*,†}

^{*}(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002)

[†](郑州大学力学与工程科学学院, 郑州 450002)

摘要 为提高聚合物熔体剪切黏度模型的描述精度, 提出了一个基于二次 Bezier 曲线的黏度模型. 模型采用分段函数描述, 在对数坐标系中, 低剪切速率时的牛顿区和高剪切速率时的幂律区采用线性函数, 介于二者之间的过渡区采用二次 Bezier 曲线. 通过牛顿区和幂律区的直线延长线构造 Bezier 曲线的控制多边形, 从而保证三段曲线的光滑过渡. 模型可以明确给出任意温度下低剪切速率时牛顿区的结束点, 以及高剪切速率时幂律区的开始点. 拟合算例表明, 所提出模型的拟合精度明显高于 Cross-Arrhenius 黏度模型.

关键词 黏度模型, Bezier 曲线, 聚合物熔体, 剪切黏度, 数据拟合

中图分类号: O373 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-13-163

引言

高分子聚合物的力学行为表现为典型的黏弹性^[1]. 在聚合物成型过程中, 熔体的弹性对流动性影响较小, 因此流动过程的数值模拟通常只考虑聚合物熔体的剪切黏性^[2-4]. 由于注塑用聚合物材料具有剪切变稀的特点, 这种非牛顿特性目前尚无流变学公式可以准确描述, 为此人们提出了一些经验模型, 主要包括: 幂律模型、MoldFlow 二次幂律模型、Cross 模型、Careau 模型等^[5-6].

在聚合物的加工条件下, 黏度曲线通常包括牛顿区, 过渡区和幂律区, 其中过渡区和幂率区构成非牛顿区. 幂律模型和二次幂律模型只能描述幂律区, 无法描述牛顿区和过渡区. Cross 模型和 Careau 模型对这 3 个区域均可以描述, 并以渐近形式近似地对牛顿区和幂律区进行逼近, 在不计压力影响的情况下, Cross 模型的 Arrhenius 形式仅需 4 个材料参数, 因此该模型在注塑成型过程数值模拟中得到了广泛的应用^[7-11].

人们总希望以最少的材料参数并尽可能精确地描述黏度曲线, 不幸的是, 目前尚没有一个单一的初等函数能达到这个目的. 为解决这一问题, 本文抛弃以渐近形式近似描述牛顿区和幂律区的传统方法, 采用分段函数, 在不过多增加材料参数的情况下

来描述这样一条光滑曲线. 具体思路是: 在对数坐标系中直接用直线表示牛顿区和幂律区, 并通过二次 Bezier 曲线将二者光滑连接, 从而形成一条光滑的黏度曲线.

1 黏度模型的 Bezier 曲线表示法

1.1 黏度曲线

在聚合物的加工条件下, 典型黏度曲线如图 1 所示. 其中 N_1 为牛顿区到过渡区的转折点处的水平坐标值, N_2 为过渡区到幂律区的转折点处的水平坐标值.

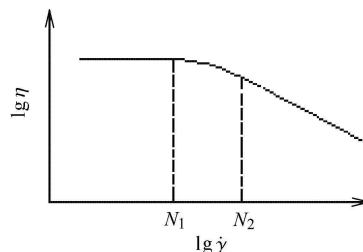


图 1 典型剪切黏度曲线

Fig. 1 Representative shear viscosity curve

聚合物成型过程数值模拟常采用下述的 Cross-Arrhenius 黏度模型^[5-6]

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\eta_0 \dot{\gamma} / \tau^*)^{1-n}} \quad (1)$$

2013-11-21 收到第 1 稿, 2013-12-11 收到修改稿.

1) 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2012CB025903) 和河南省教育厅自然科学基金计划 (2010A130002, 12B130006) 资助项目.

2) 杨晓东, 教授, 主要研究方向: 聚合物成型过程数值模拟. E-mail: yangxd@zzu.edu.cn

$$\eta_0(T) = Be^{T_b/T} \quad (2)$$

式中, η 表示黏度, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, T 为温度, η_0 表示零剪切黏度, n 为非牛顿指数, τ^* 表征牛顿区过渡到幂律区时的剪应力水平, B , T_b 均为材料参数.

大量流变学实验结果表明, 不同温度和压力条件下的高分子熔体黏度可以近似用一条 η/η_0 关于 $\eta_0\dot{\gamma}$ 的曲线表示^[6,12], 如图 2 所示. 文献 [12] 称 η/η_0 为约化黏度, 称 $\eta_0\dot{\gamma}$ 为约化剪切速率. 图 2 中的过渡区为任意曲线, 适合用 Bezier 曲线表示.

1.2 Bezier 曲线

Bezier 曲线^[13] 用关于 t 的参数方程表示

$$C(t) = \sum_{i=0}^n P_i B_{i,n}(t), \quad t \in [0, 1] \quad (3)$$

P_i 构成曲线的控制多边形, $B_{i,n}(t)$ 是 Bernstein 基函数, 其表达式为

$$B_{i,n}(t) = C_n^i t^i (1-t)^{n-i} = \frac{n!}{i!(n-i)!} t^i (1-t)^{n-i}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

Bezier 曲线在两端点处与控制多边形相切. 当其表示黏度曲线时, 任意点的坐标表示为

$$C(t) = (\lg(\eta_0\dot{\gamma}), \lg(\eta/\eta_0)) \quad (5)$$

2 基于二次 Bezier 曲线的新黏度模型

图 2 为过渡区的二次 Bezier 曲线表示, 其控制顶点为 $P_0(\lg \tau_0, 0)$, $P_1(\lg \tau_1, 0)$ 以及 $P_2(\lg \tau_2, D)$, 其中 τ_0 为牛顿区结束点处的应力水平值, τ_1 为过渡区内一点的应力水平值, τ_2 为幂律区开始点处的应力水平值, 均取正值且满足 $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2$, D 为小于 0 的常数.

由直线段 P_1P_2 的斜率得到关系式

$$D = -(1-n)(\lg \tau_2 - \lg \tau_1) \quad (6)$$

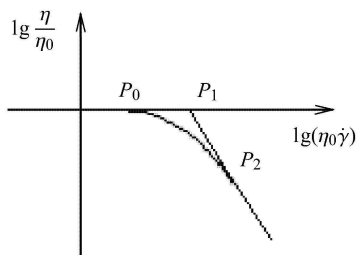


图 2 过渡区的二次 Bezier 曲线表示

Fig. 2 Transition region denoted by quadric Bezier curve

为了得到参数 t 的简洁表达式, 并尽量减少材料参数的个数, 现取 $\lg \tau_1 = (\lg \tau_0 + \lg \tau_2)/2$, 因此由材料参数 τ_0 , τ_2 及 n 可确定一个新的剪切黏度模型, 其表达式为

$$\eta = \eta_0, \quad \text{当 } \dot{\gamma} < \frac{\tau_0}{\eta_0} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} \lg \eta &= \lg \eta_0 - (1-n) \frac{\lg \tau_2 - \lg \tau_0}{2} t^2, \\ t &= \frac{\lg \dot{\gamma} + \lg \eta_0 - \lg \tau_0}{\lg \tau_2 - \lg \tau_0}, \\ &\text{当 } \frac{\tau_0}{\eta_0} \leq \dot{\gamma} \leq \frac{\tau_2}{\eta_0} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \lg \eta &= -(1-n) \lg \dot{\gamma} + n \lg \eta_0 + \\ &(1-n)(\lg \tau_0 + \lg \tau_2)/2, \quad \text{当 } \dot{\gamma} > \frac{\tau_2}{\eta_0} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

其中零剪切黏度 η_0 按式 (2) 计算.

3 拟合算例

下面以文献 [14] 和文献 [15] 提供的两种材料的试验数据为对象分别进行数据拟合, 以验证模型的有效性并与 Cross 模型的拟合结果进行比较. 本文采用的拟合算法是基于 Powell 法^[16] 的直接搜索法. 拟合结果均取四位有效数字.

拟合误差分别用 2 范数和 ∞ 范数进行评估, 其计算式如下

$$\|e\|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^m (\eta(T_i, \dot{\gamma}_j) - \eta_{ij})^2} \quad (10)$$

$$\|e\|_\infty = \max |\eta(T_i, \dot{\gamma}_j) - \eta_{ij}| \quad (11)$$

其中, s 表示测量温度组数, m 表示剪切速率数目. η_{ij} 为黏度测量值, $\eta(T_i, \dot{\gamma}_j)$ 为拟合模型计算值.

3.1 算例 1

表 1 为文献 [14] 提供的 1 种 PP 材料在 3 种温度下的黏度测量数据, 基于 Cross-Arrhenius 模型, 文献 [14] 对其进行了数据拟合, 拟合方法是阻尼最小二乘法, 其拟合结果是: $n = 0.2867$, $\tau^* = 35842$ Pa, $B = 8.563$ mPa·s, $T_b = 6203$ K, 误差范数为 $\|e\|_2 = 36.59$, $\|e\|_\infty = 18.96$.

为了便于比较, 同样是对 Cross-Arrhenius 模型, 本文采用直接搜索法对表 1 数据重新进行拟合, 获得了比文献 [14] 更优的结果: $n = 0.2719$, $\tau^* = 46890$ Pa, $B = 142.2$ mPa·s, $T_b = 4630$ K, 拟合误差范数 $\|e\|_2 = 12.80$, $\|e\|_\infty = 10.19$, 拟合精度明显高于文献 [14].

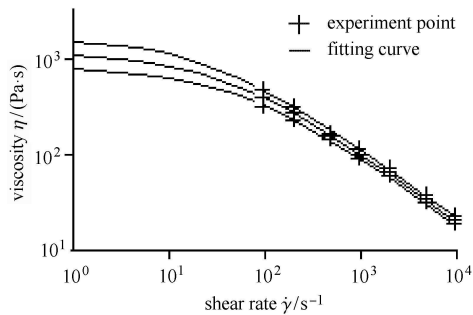
表 1 PP 的流变试验数据

Table 1 Rheological experiment data of PP

Shear Rate /s ⁻¹	Viscosity /(Pa·s)		
	220°C	240°C	260°C
99.99	480.1	398.7	329.5
199.9	324.3	280.7	238.0
499.9	173.7	160.4	144.6
999.9	115.6	102.9	92.78
1999	74.50	66.79	60.66
4999	38.60	35.79	32.56
9999	23.22	21.48	19.69

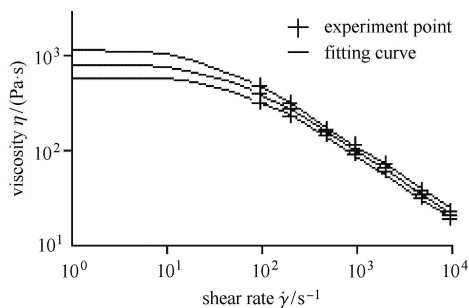
采用本文提出的新模型，基于直接搜索算法对 PP 材料的拟合结果为： $n = 0.3479$, $B = 124.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $T_b = 4512 \text{ K}$, $\tau_0 = 3459 \text{ Pa}$, $\tau_2 = 318.4 \text{ kPa}$. 拟合误差范数 $\|e\|_2 = 9.88$, $\|e\|_\infty = 6.47$. 从拟合误差范数可以看出，对于 PP 材料，在采用相同拟合方法的前提下，新模型的拟合精度明显高于 Cross 黏度模型。

图 3 是 PP 材料在 3 种温度下的拟合黏度曲线. 图 3(a) 是采用直接搜索法对 Cross 模型拟合的结果. 图 3(b) 是采用新模型拟合的结果.



(a) 采用 Cross 模型拟合

(a) Fitted by Cross model



(b) 采用本文新模型拟合

(b) Fitted by the new model in this paper

图 3 PP 的拟合黏度曲线

Fig. 3 Fitting viscosity curve of PP

3.2 算例 2

表 2 为文献 [15] 提供的牌号为 301 的 ABS 材料在 3 种温度下的黏度试验数据，文献 [15] 采用二次幂律模型对其进行了数据拟合，下面分别采用 Cross-Arrhenius 模型和本文提出的新模型对其进行拟合. 拟合算法均采用直接搜索法.

表 2 ABS 的流变试验数据

Table 2 Rheological experiment data of ABS

Shear Rate /s ⁻¹	Viscosity/(Pa·s)		
	210°C	230°C	250°C
10	3348.0	2091.6	1098.0
20	2665	1667	956.1
50	1855.0	1240.0	773.0
70	1645.0	1075.0	680.0
100	1401.0	911.2	606.2
200	936.1	630.1	453.7
500	519.8	357.4	276.3
700	412.5	286.6	225.8
1000	320.6	224.4	179.3
2000	191.0	137.4	111.5
5000	93.74	70.24	57.63
7000	—	54.01	44.94
10000	54.51	41.19	34.87

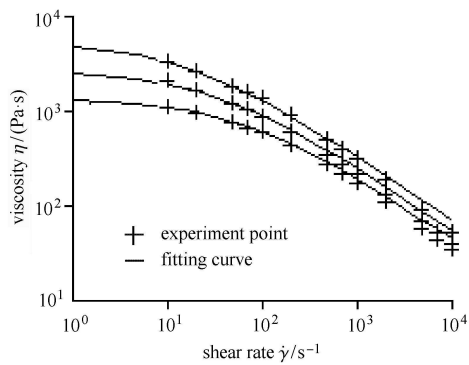
采用 Cross 模型对 ABS 材料进行拟合，拟合结果为： $n = 0.3146$, $\tau^* = 98810 \text{ Pa}$, $B = 74.96 \text{ MPa}\cdot\text{s}$, $T_b = 8769 \text{ K}$, 误差范数为 $\|e\|_2 = 216.75$, $\|e\|_\infty = 133.74$.

采用新模型对 ABS 材料进行拟合，拟合结果为 $n = 0.2023$, $B = 55.96 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, $T_b = 8879 \text{ K}$, $\tau_0 = 2388 \text{ Pa}$, $\tau_2 = 10.91 \text{ MPa}$. 拟合误差范数 $\|e\|_2 = 190.2$, $\|e\|_\infty = 117.6$. 从拟合误差范数可以看出，对于该种 ABS 材料，采用同样的拟合方法，新模型的拟合精度明显高于 Cross 模型。

图 4 是 ABS 材料在 3 种温度下的黏度曲线. 图 4 (a) 是采用 Cross 模型时的拟合曲线；图 4 (b) 是采用新模型时的拟合曲线.

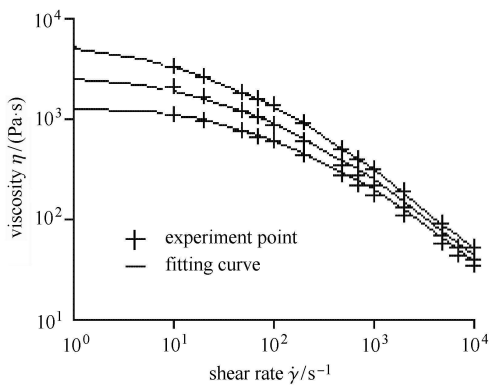
4 结论

(1) 本文提出的模型可以更精确地描述聚合物熔体的剪切黏度曲线，消除了其他模型只能以渐近形式描述牛顿区和幂律区的缺陷. 新模型的材料参数仅比 Cross 模型多一个，且参数的物理意义明确.



(a) 采用 Cross 模型拟合

(a) Fitted by Cross model



(b) 采用本文新模型拟合

(b) Fitted by the new model in this paper

图 4 ABS 的拟合黏度曲线

Fig. 4 Fitting viscosity curve of ABS

(2) 新模型可以明确给出任意温度下低剪切速率时牛顿区的结束点, 以及高剪切速率时幂律区的开始点, 从而得到牛顿区、过渡区和幂律区的明确划分. 这有助于进一步分析聚合物微观聚集态结构的变化规律.

(3) 拟合算例表明, 新模型的拟合结果与试验数据十分吻合, 采用同样的拟合方法进行拟合, 两个算例的拟合精度均比 Cross-Arrhenius 黏度模型有明显提高.

参 考 文 献

- 1 康永刚, 张秀娥. 非定常微分型黏弹性本构模型. 力学学报, 2012, 44(2): 456-459 (Kang Yonggang, Zhang Xiu'e. The non-stationary differential constitutive models of viscoelasticity. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2012, 44(2): 456-459 (in Chinese))
- 2 Hassan H, Regnier N, Pujos C, et al. Effect of viscous dissipation on the temperature of the polymer during injection molding filling.

Polymer Engineering Science, 2008, 48(6): 1199-1206

- 3 刘双兵, 刘海湖. 亚网格尺度稳定化有限元求解不可压缩黏性流动. 力学学报, 2011, 43(6): 1083-1096 (Liu Shangbing, Liu Haihu. Subgrid scale stabilized finite element for solution of incompressible viscous flows. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2011, 43(6): 1083-1096 (in Chinese))
- 4 Pantani R. Validation of a model to predict birefringence in injection molding. *European Polymer Journal*, 2005, 41(7): 1484-1492
- 5 Koszkuł J, Nabialek J. Viscosity models in simulation of the filling stage of the injection molding process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 157(2): 183-187
- 6 杨晓东, 刘保臣, 刘春太等. 高分子聚合物熔体 Cross 黏度模型的改进. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 172-174 (Yang Xiaodong, Liu Baochen, Liu Chuntai, et al. Modified Cross viscosity model for polymer melt. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(11): 172-174 (in Chinese))
- 7 曹伟. 黏性不可压缩流体流动前沿的数值模拟. 力学学报, 2004, 36(5): 583-588 (Cao Wei. Numerical simulation for the flow front of viscous incompressible fluid. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2004, 36(5): 583-588 (in Chinese))
- 8 张响, 李倩, 石凡等. 基于 SPH 方法的微注射成型数值模拟. 化工学报, 2012, 63(1): 157-162 (Zhang Xiang, Li Qian, Shi Fan, et al. Micro injection molding simulation based on SPH method. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2012, 63(1): 157-162 (in Chinese))
- 9 Li YC, Zhang YS, Li DQ. Shrinkage analysis of injection compression molding for transparent plastic panel by 3D simulation. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 44-47: 1029-1033
- 10 于同敏, 贝海鑫. 微注射充模流动中的粘性耗散效应. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12): 164-168 (Yu Tongmin, Bei Haixin. Viscous dissipation effects in micro-injection molding filling flow. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(12): 164-168 (in Chinese))
- 11 熊爱华, 柳和生, 黄兴元等. 短玻纤增强聚丙烯复合材料气体辅助注塑成型真三维模拟. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(9): 182-186 (Xiong Aihua, Liu Hesheng, Huang Xingyuan, et al. True 3D numerical simulation of gas-assisted injection of short fiber-reinforced PP. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(9): 182-186 (in Chinese))
- 12 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学, 北京: 高等教育出版社, 2002 (Wu Qiye, Wu Jing'an. *Polymer rheology*. Beijing: Higher Education Press, 2002 (in Chinese))
- 13 施法中. 计算机辅助几何设计与非均匀有理 B 样条. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994 (Shi Fazhong. *CAGD & NURBS*. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1994 (in Chinese))
- 14 徐全军, 李德群. 注塑材料流变参数拟合. 塑料科技, 1993, (3): 19-24 (Xu Quanjun, Li Dequn. *Plastics rheology parameters fitting*. *Plastics Science and Technology*, 1993, (3): 19-24 (in Chinese))
- 15 王松杰. 注射成型过程中非牛顿塑料熔体的流变特性. 上海塑料, 2003, (2): 12-16 (Wang Songjie. *Rheological behaviour of non-Newtonian plastic melt in injection molding*. *Shanghai Plastics*, 2003, (2): 12-16 (in Chinese))
- 16 现代应用数学手册编委会. 运筹学与最优化理论卷. 北京: 清

华大学出版社, 1998 (Contemporary Applied Mathematics Handbook Editor Committee. Operations Research and Optimality The-

ory. Beijing: Tsinghua University Press, 1998 (in Chinese))

(责任编辑: 刘希国)

A SHEAR VISCOSITY MODEL OF POLYMER MELT CONSTRUCTED BY BEZIER CURVE¹⁾

Yang Xiaodong^{*,†,2)} Shen Changyu^{*} Li Qian^{*,†}

^{*}(National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

[†](School of Mechanics and Engineering Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract A shear viscosity model of polymer melt is proposed based on a quadric Bezier curve to improve the model's descriptive precision. The model is characterized by piecewise functions in a logarithmic coordinate. Linear functions are adopted to represent the two linear sections of the Newton region at lower shear rates and the power law region at higher shear rates. A quadric Bezier curve is applied to describe the transitional region between the two linear regions. The three curves are connected smoothly by a control polygon which is formed through the extension lines of the two linear curves of the Newton region and the power law region. At any temperature, the end point of the Newton region at lower shear rates and the start point of the power law region at higher shear rates are predicted accordingly. The data fitting examples show that the precision of the proposed model turns out to be obviously higher than that of the Cross-Arrhenius model.

Key words viscosity model, Bezier curve, polymer melt, shear viscosity, data fitting

Received 21 November 2013, revised 11 December 2013.

1) The project was supported by the National Key Project for Basic Research of China (2012CB025903) and the Natural Science Program of the Education Department of Henan Province of China (2010A130002, 12B130006).

2) Yang Xiaodong, professor, research interests: numerical simulation of polymer forming process. E-mail: yangxd@zzu.edu.cn